

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-220522

(43)Date of publication of application : 28.09.1987

(51)Int.Cl.

C08G 75/02
// B01D 11/02
C08J 3/00

(21)Application number : 61-064257

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 24.03.1986

(72)Inventor : MINE TAKAYUKI
SUGIE TOSHINORI

(54) PURIFICATION OF POLYPHENYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer suitable as electrical, electronic and automobile parts, etc., by purifying a polymer with a mixture of a specific hydrophobic organic solvent and water, thereby removing sodium salt and low-molecular weight component at a stroke.

CONSTITUTION: (A) A polymerization reaction slurry of polyphenylene sulfide (e.g. produced by polymerizing p-dichlorobenzene in the presence of sulfur and sodium carbonate) is washed water preferably twice or thrice and is subjected to filtration, drying, etc., to reduce sodium content in the polymer to $\leq 5\text{wt}\%$. The component A is mixed with (B) a mixed solvent produced by mixing (i) a hydrophobic organic solvent having a solubility in water of ≤ 10 (e.g. hexane) and (ii) water at a weight ratio (ii/i) of preferably 5/95W95/5. The ratio of A to B is 2/98W40/60. The objective polymer can be produced e.g. by filtering the obtained mixture. The used solvent mixture is separated into two layers by letting stand and is recovered and reused.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-57747

(24) (44)公告日 平成6年(1994)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/02	N T X	7308-4 J		
// B 0 1 D 11/02		A 6953-4 D		
C 0 8 J 3/00	C E Z	9268-4 F		

発明の数 1 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願昭61-64257

(22)出願日 昭和61年(1986)3月24日

(65)公開番号 特開昭62-220522

(43)公開日 昭和62年(1987)9月28日

(71)出願人 999999999

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 峯 孝之

奈良県奈良市南登美丘3336-56

(72)発明者 杉江 敏典

大阪府高石市千代田4-5-5

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

審査官 板橋 一隆

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィドの精製方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフェニレンスルフィド(A)と溶媒とを接触せしめて該ポリマー(A)中に含有するナトリウム塩(B)及び低分子量成分を除去するポリフェニレンスルフィドの精製方法に於いて、該溶媒として水及び疎水性有機溶媒(C)との混合溶媒(D)を用いることを特徴とするポリフェニレンスルフィドの精製方法。

【発明の詳細な説明】

<産業上の利用分野>

本発明は、種々の成形材料に用いられるポリフェニレンスルフィドの精製方法に関するものである。

<従来の技術と問題点>

ポリフェニレンスルフィド(以下、PPSと略す。)は優れた耐薬品性、広い温度範囲における良好な機械的性質の保持性、高温における硬さなどエンジニアリングプラ

2

スティックスとして優れた特性を有している。

しかし、PPSには通常ナトリウムとして1000~3000ppm程度のナトリウム塩及びアセトン可溶成分として数%の低分子量成分が含まれており、これがPPSを電気・電子・自動車部品に適用する上での障害となるものであった。すなわち、イオン性不純物であるナトリウム塩が多量に残存するPPSを、I Cやトランジスタのごとき電子部品の封止に使用する場合には、回路の耐湿絶縁性を低下せしめたり、誤動作の原因となるなどの不都合が生ずるものであった。又、多量の低分子量成分を含むPPSを、ランプソケットのような自動車部品に用いた場合、接着不良やフォグging現象を引き起こすなどの問題を有していた。

PPSの精製方法として、従来より、有機溶媒で加熱抽出する方法(特開昭57-108135)、200℃以上

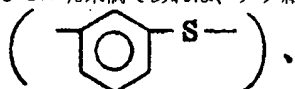
の熱水で抽出する方法（特開昭57-108136）などが提案されている。しかし、これらはN-メチルピロリドンのごとき高価な溶媒を多量に必要としたり（特開昭57-108135）、低分子量成分の除去が不充分である（特開昭57-108136）等の欠点を有しており、工業的に有利な精製方法とはいえない。

<問題点を解決するための手段>

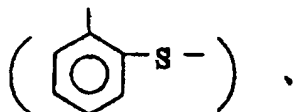
本発明者らは、上記の如き状況に鑑み、PPSの精製方法につき鋭意検討した結果、PPSを水と疎水性有機溶媒との混合溶媒で抽出することにより、本発明に到達したものである。

即ち、本発明はPPS(A)と溶媒とを接触せしめて該ポリマー(A)中に含有するナトリウム塩(B)及び低分子量成分を除去するPPSの精製方法に於いて、該溶媒として水と疎水性有機溶媒(C)との混合溶媒(D)を用いることを特徴とするPPSの精製方法を提供するものである。

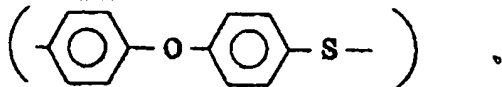
本発明に於けるPPSは公知の種々の方法により得られる。例えば、その製造方法としては、p-ジクロロベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、極性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウム又は硫化水素と水酸化ナトリウムあるいはナトリウムアミノアルカノエートの存在下で重合させる方法、p-クロロチオフェノールの自己縮合などがあげられるが、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンを反応させる方法が一般的である。この際に重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加してもよい。共重合成分として、30モル%未満であれば、メタ結合



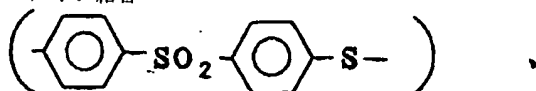
オルソ結合



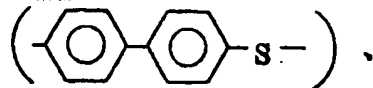
エーテル結合



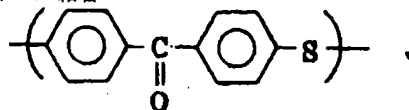
スルホン結合



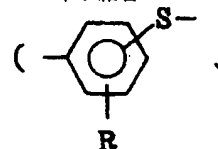
ビフェニル結合



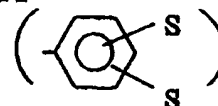
カルボニル結合



置換フェニルスルフィド結合



ここでRはアルキル基、ニトロ基、フェニル基、アルコキシ基、カルボン酸基またはカルボン酸の金属塩基を示す)、3官能結合



などを含有していても、ポリマーの結晶性に大きく影響しない範囲でかまわないが、好ましくは共重合成分は10モル%以下がよい。特に3官能性以上のフェニル、ビフェニル、ナフチルスルフィド結合などを共重合に選ぶ場合は3モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下がよい。

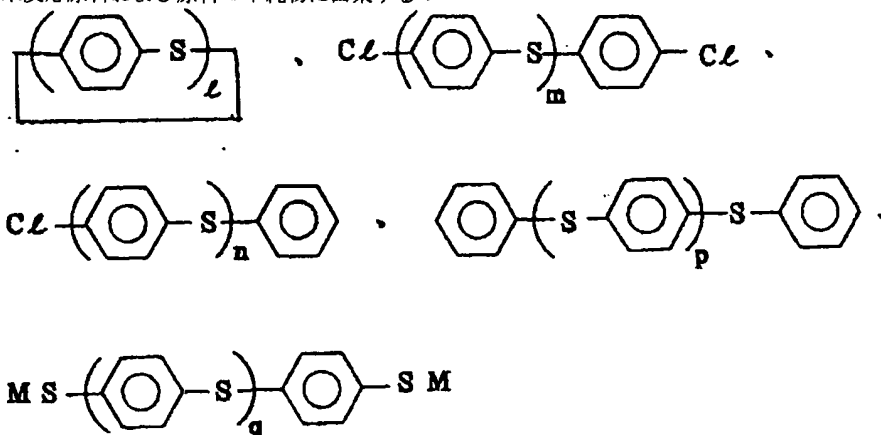
かかるPPSの具体的な製造法としては、例えば(1)ハロゲン置換芳香族化合物と硫化アルカリとの反応（米国特許第2513188号、特公昭44-27671号および特公昭45-3368号参照）、(2)チオフェノール類のアルカリ触媒又は銅塩等の共存下における縮合反応（米国特許第3274165号および米国特許第1160660号参照）、(3)芳香族化合物を塩化硫黄とのルイス酸触媒共存下に於ける縮合反応（特公昭46-27255号およびベルギー特許第29437号参照）、(4)高分子量PPSの製造方法、例えば特公昭52-12240、特公昭54-8719、特公昭53-25588、特公昭57-334、特開昭55-43139、USP4,350,810、USP4,324,886等）に示される方法が挙げられる。

本発明に於ける精製に供するPPSはそのナトリウム塩の含有量が特に制限されないが、好ましくはポリマーに対してナトリウムとして5重量%以下、好ましくは2重量%以下であるものが使用される。

尚、USP3,478,000に記載の如く、重合反応スラリー（PPS、塩化ナトリウム、N-メチルピロリドン及び他の不純物）からN-メチルピロリドンを減圧蒸溜により除去したPPS/塩化ナトリウムが約1/1重量比の混合物を直ちに水/トルエンで洗浄する方法では、その後に水洗を何回繰り返してもPPS中のナトリウム塩の含有量は通常の精製のレベル（ナトリウムとして1000~3000ppm）を越えることはできない。

本発明の精製に供するPPSは、ポリマーに対してナトリウムとして好ましくは5重量%以下、より好ましくは2重量%以下のナトリウム含有量に粗精製されているものが適する。このものは、重合反応スラリーから反応溶媒を除去又は除去しないまま、通常の水洗を2〜3回繰返せば、容易に得られる。本発明の精製に於いて、上記の如くPPSポリマーは水洗した後、~~過~~又は遠心脱水により水を含んだPPSポリマーケーキを、乾燥しないでそのまま又は乾燥してから使用に供せられる。

本発明でのナトリウム塩とは、PPSの重合反応時に生成されるもの、未反応原料および原料の不純物に由来する*



で示され $1 \leq l, m, n, p, q \leq 10$ の範囲のPPSや、反応溶媒N-メチルピロリドンの付加物などが例示される。

本発明に於ける疎水性有機溶媒とは常温での水に対する溶解度〔水100g中に溶けうる溶媒の重量(g)〕が10以下の有機溶媒であり、炭化水素、ハロゲン化炭化水素のほかにも一部のニトロ炭化水素、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが適用される。これらの疎水性有機溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ドデセン、セタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、フェニルシクロヘキサン、ビスシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、アミルベンゼン、アミルトルエン、ジフェニルエタン、テトラリン、デカリン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、クメン、第2-ブチルベンゼン、ベンジン、ミネラルスピリット、石油エーテル、石油ナフサ、水素添加石油ナフサ、灯油、ソルベントナフタ、クレオソート油、サイメン、テレピン油、ジペンテン、バイン油等の炭化水素系溶剤、クロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、塩化メチレン、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエタン、パークロルエチレン、ペンタクロルエタン、ヘキサクロルエタン、臭化エチル、臭化エチレン、テトラブロモエタン、ブロモクロ

*ものであり、イオン性Naとなり得るものを意味する。例えば、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、弗化ナトリウム、硫化ナトリウム、水硫化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、および反応溶媒としてN-メチルピロリドンを用いた場合に副生するN-メチル-4-アミノ酸ナトリウムやその誘導体などが挙げられる。

本発明に於ける低分子量成分とは、アセトン等の有機溶媒に可溶な成分であり、具体的には、式

ルエタン、塩化プロピレン、トリクロルプロパン、塩化ブチル、ジクロルブタン、ヘキサクロルプロピレン、ヘキサクロルブタジエン、塩化アミル、ジクロルペンタン、塩化2-エチルヘキシル、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、クロルトルエン、ジクロルトルエン、トリクロルモノフルオルメタン、1,1,2-トリフルオル-1,2,2-トリクロルエタン、テトラクロルジフルオルエタン、シブロモジフルオルエタン、パーフルオロトリブチルアミン、クロルニトロエタン、クロルニトロプロパン、ジクロルイソプロピルエーテル等のハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼンなどのニトロ炭化水素、n-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキシルアルコール、エチルブチルアルコール、ヘブチルアルコール、メチルアミルカルビノール、3-ヘブタノール、ジメチルペンタノール、オクチルアルコール、エチルヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、ジイソブチルカルビノール、n-デシルアルコールなどのアルコール類、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、ヘキシルエーテル、ブチルフェニルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテルなどのエーテル類、ブチロン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、バレロン、アセトフェノンなどのケトン類、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸メチルアミル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸フェニル、酢酸ベン

ジル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、シュウ酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ベンジルなどのエステル類や二硫化炭素、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジオクチル、リン酸トルクレジル、塩素化パラフィン、ヒマシ油などが挙げられ、これらを単独で、又は2種以上を併用して用いる。

本発明に於いては、上記疎水性有機溶媒に水を加えて混合溶媒として使用するが、その水／疎水性有機溶媒の重量割合は5/95～95/5、好ましくは10/90～90/10である。水の割合が小さすぎるとナトリウム塩の抽出が不十分となり、逆に大きすぎた場合は低分子量成分の抽出効果が損なわれる。

本発明の精製方法においては、従来周知の回分、半連続あるいは連続式の各種固体抽出手段が採用可能である。例えば回分操作による場合、PPS中のナトリウム塩及び低分子量成分の量、所望の純度に応じて、適宜ポリマー濃度、水／疎水性有機溶媒の比率、加熱温度、時間、サイクル回数を選択することができる。

この場合、PPSと混合溶媒との重量割合は、2/98～40/60、好ましくは5/95～25/75で加熱しながら混合撹拌したのち、~~濾過~~又は遠心分離してPPSのケーキを得、ケーキ中に残存する混合溶媒を減圧乾燥又は加熱乾燥により除去して精製PPSを得る。この際PPSと混合溶媒との割合は、小さすぎるとポリマーの処理効率が低下する。逆に大きすぎた場合は、スラリーとしての流動性が損なわれる。又、本発明に於いてPPSを混合溶媒でスラリー化する場合、混合溶媒の仕込順序は、水を先にPPSと接触せしめた後に、疎水性有機溶媒を加えてスラリー化しても、逆に疎水性有機溶媒を先にPPSに加えても、又は水と疎水性有機溶媒を同時に加えるいずれの方法でも実施できる。

又、本発明の精製方法によると、使用済みの混合溶媒は静置のみで水層と疎水性有機溶媒層に二層分離できる為、回収再利用が極めて容易となる。

<作用及び効果>

本発明の精製方法によれば、水と疎水性有機溶媒との混合溶媒を用いることにより、ナトリウム塩及び低分子量成分を一挙に除去でき、しかも使用済溶媒を容易に回収再使用できる為、製造コストの大巾な節減が図れる。

又、本発明により得られるPPSは、電気特性や吸湿性、

接着性、耐フォグging性が改良されるため、電気・電子部品、自動車部品等の射出成形品に好適であり、且つチューブ、パイプ、繊維、フィルムやブロー成形品にも利用される。

<実施例>

以下、本発明の方法を実施例に従って説明する。尚、PPS中のナトリウム塩は、粉末状ポリマーを白金るつぼ中で硫酸分解せしめ、蒸留水で希釈後、炎光分析によりナトリウム金属元素の定量を行い、ナトリウム含有量（PPSポリマーに対する含有量、単位ppm）として表示した。又、PPS中の低分子量成分は、粉末状ポリマーをアセトン抽出溶媒としてソックスレー型抽出器により5時間還流して抽出量を求め、アセトン可溶成分（PPSポリマーに対する含有量、単位重量%）として表記した。

次にPPSの対数粘度 $[\eta]$ は0.4g/100ml溶液のポリマー濃度において、 α -クロルナフタレン中20℃で測定し、式

$$[\eta] = \frac{\ln(\text{相対粘度})}{\text{ポリマー濃度}}$$

に従い算出した値である。

尚、例中の部及び%は特別に断らない限り重量基準である。

実施例1～8、比較例1～3

撹拌翼付き1ℓステンレス製オートクレーブに、Na含有量2400ppm、アセトン可溶成分5.1%、対数粘度 $[\eta] = 0.15$ の粒子状PPS、水および疎水性有機溶媒の順に表1の如く仕込み、表1に記載の加熱条件で撹拌した。約50℃まで冷却後、吸引~~濾過~~によりPPSを~~濾別~~し、~~濾過~~ケーキをロータリーエバポレータで減圧乾燥した。この乾燥ポリマーのナトリウム含有量、アセトン可溶成分、対数粘度を表1に示す。

尚、上記~~濾過~~操作で~~濾液~~および減圧乾燥による溜出液から分液ロートで疎水性有機溶媒を回収し、重量を測定した。

比較例として、水、疎水性有機溶媒の単独使用、および水／親水性有機溶媒（N-メチルピロリドン）の精製結果を表1に示す。

本発明の精製方法は、表1に示す如くPPS中のNa含有量及びPPS中のアセトン可溶成分を同時に低減せしめることができ、しかも有機溶媒が効率良く回収再使用できることが判る。

表 1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
仕込量 (g)											
PPS	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
水	300	240	150	60	—	150	150	150	150	150	150
キシレン	—	60	150	240	300	150	150	150	150	150	150
N-メチルピロリドン											
ヘキサン											
1,1,1-トリクロロエタン											
処理条件											
加熱温度(°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	200	120	120
加熱時間(時間)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
諸物性											
有機溶媒回収量(g)	—	—	148.1	—	—	221.0	147.5	147.8	—	—	—
// 回収率(%)	—	—	98.7	—	—	0	98.3	98.5	—	—	—
PPS中のNa含有量(ppm)	2350	690	870	1200	2400	2300	980	830	90	940	350
PPS中のアセトン可溶成分(%)	5.0	2.3	1.8	1.5	0.9	4.9	2.6	1.7	0.8	2.2	0.5
対数粘度(η)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.16

*1) 実施例7のキシレンは実施例2及び実施例3の回収キシレンを再使用。

*2) 実施例8は加熱処理、濾過の操作を3回繰返した。加熱時間は各回とも1時間。

*3) 比較例3では分液ロートで分離できず。

試料PPSのNa含有量2400ppm, アセトン可溶成分5.1%, 対数粘度(η)=0.15

比較例4および5、実施例9

%の硫化ナトリウム127.2gおよびN-メチルピロリ

1ℓステンレス製オートクレーブに有効成分61.3重量50ドン276.7gを仕込み、常温から202℃まで2時間

で昇温し、28gの水及び少量のN-メチルピロリドン
を溜出させた。この後パラジクロルベンゼン145gと
N-メチルピロリドン50gを仕込み、230℃で1時
間、次いで250℃で2時間反応させ、室温まで放冷
し、重合反応物取出した。この重合反応物からロータ
リーエバポレータを用いてN-メチルピロリドン溜去
し、PPS/塩化ナトリウム=約1/1重量比の混合物〔M〕
201gを得た。

比較例4は混合物〔M〕60gに温水600g加えて常
法に従い、水洗い4回繰り返し、乾燥してPPSを得た。
比較例5は混合物〔M〕60gにトルエン600gを加
えて攪拌・濾過した。この濾過ケーキを更に通常の水
洗2回行って乾燥し、ポリマーを得た。

実施例9は混合物〔M〕60gを温水600gを用いて
通常の水洗を2回繰り返し、該濾過ケーキより約1g相
当のPPSを採取したのち、残りの大部分のケーキにトル
エン120gおよび温水600gを加えて攪拌・濾・乾
燥してポリマーを得た。

比較例4、5および実施例9で得た試料につき、ナトリ
ウム含有量、アセトン可溶成分を測定した。結果を表2
に示す。

表2に示す如く、本発明の方法はNaの低減化に優れるこ
とが判る。

表

2

		比較 例4	比較 例5	実施 例9
1回 目の 処理	混合物〔M〕(g) (PPS/塩 化ナトリウム=1/1重量 比)	60	60	60

		比較 例4	比較 例5	実施 例9
	水 トルエン	600 —	— 600	600 —
	処理温度×時間	80℃×1時間		
2回 目	1回目の濾過ケーキ	全量		
	水	600	600	600
	処理温度×時間	80℃×1時間		
3回 目	2回目の濾過ケーキ	全量	全量	全量 (*1)
	水 トルエン	600	600	600 120
	処理温度×時間	80℃×1時間		
	PPS中のNa含有量(ppm)	3100	3000	980
	PPS中のアセトン可溶成分(%)	5.6	2.1	2.5

*1) 実施例9の2回目濾過ケーキのPPS中のNa含有
量 7,600ppm